

用电化学表面处理方法制备高强度 SiC 纤维*

罗 鲲 石南林 文钟晟 祖亚培 段亚丁

(中国科学院金属研究所)

摘 要 采用电化学方法表面处理用 CVD 法制备的高强度 SiC 纤维. 研究了 SiC 纤维的阳极极化曲线, 提出了新的阳极反应机制. 吸附在阳极表面的 OH^- 离子通过前置反应生成中间产物 O^- , 这个中间产物破坏 C 原子与 Si 之间的化学键, 形成 Si-O 键后再相互连接构成表面膜. 如果反应时间过长, 则一些表面的 Si 原子与基体上的碳原子 C_b 之间的化学键会被破坏, 表面层会因膨胀而脱落.

关键词 SiC 纤维 电化学表面处理 极化曲线 反应机制

分类号 O613, TB383

文章编号 1005-3093(2000)06-0670-03

PREPARATION OF THE HIGH-TENSILE-STRENGTH SiC FIBER BY ELECTROCHEMICAL SURFACE TREATMENT

LUO Kun** SHI Nanlin WEN Zhongsheng ZU Yapei DUAN Yading
(*Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015*)

ABSTRACT The high-tensile-strength SiC fiber was prepared by electrochemical surface treatment. The M352 Corrosion Software system was used to analyze the anodic polarization curve of the SiC fiber. The new mechanism of the anodic reaction was put forth. The absorptive OH^- ions on the surface are turned to the intermediates O^- by the former reaction approaches, which could break the chemical bonds between C and Si atoms. The Si-O bonds form and link to each other to build a surface film. If the reaction lasts too long, some of the Si- C_b bonds that link the surface Si atoms to the C_b atoms of the substrate would be damaged, and the surface film would break off due to its expanding.

KEY WORDS SiC fiber, electrochemical surface treatment, polarization curve, reaction mechanism

用 CVD 法制备的 SiC 纤维具有高比刚度、比强度和高温稳定性, 是一种用于 Ti、TiAl 金属基复合材料、陶瓷基以及树脂基复合材料的理想连续增强组元. 在航空、航天等高新技术领域具有广泛的应用前景^[1]. 研究表明, 通过对 CVD 法 SiC 纤维进行电化学表面处理可以大幅度提高纤维的力学性能^[2]. 经过电化学处理的 SiC 纤维表面的 SiO_2 层能够提高 SiC(F)/Al 复合材料的界面强度和改善界面性能^[3]. 本文用阳极氧化方法制备出高强度 SiC 纤维, 提出了新的阳极反应机制.

* 八六三计划新材料领域 863-715-011-0130 资助项目.

2000 年 5 月 23 日收到初稿; 2000 年 10 月 10 日收到修改稿.

本文联系人: 罗 鲲, 沈阳市 110015, 中国科学院金属研究所

** To whom correspondence should be addressed

实验 采用电化学方法处理用 CVD 法制备的 SiC 纤维。在实验装置中采用电解质溶液间接馈电方式使 SiC 纤维带电, 并有效地抑制了漏电电流, 使装置馈电稳定、均匀, 电流效率高; 采用高频交流电源代替直流电源, 以提高处理效果^[4]。实验原料为无表面涂层的 CVD 法 SiC 纤维, 使用 5%(质量分数)KOH 溶液作为电解液, 实测 SiC 纤维平衡电位为 -0.4510V (饱和甘汞电极, 25°C)。

使用 TENSILON UTM-II-20 型拉伸机上测量纤维室温抗张强度, 十字夹头行走速度为 $2\text{mm}/\text{min}$ 。纤维直径的测量精度为 $\pm 1\mu\text{m}$ 。采用 M352 Corrosion Software 系统(包括 SI 1250 锁相分析器(Schlumberger), Model 273 恒电位仪(EG&G Princeton Applied Research)), 分析 SiC 纤维阳极极化曲线。

结果与讨论

电化学表面处理后 SiC 纤维的力学性能 由表 1 可见, SiC 纤维的平均室温抗张强度由 2202MPa 提高到 3519MPa , 强度提高幅度达 59.8% , 最高单丝强度达到了 4140MPa 。纤维最小弯曲半径由处理前的 15mm 左右降至处理后的约 3mm , 纤维的韧性也显著提高。

表 1 SiC 纤维电化学处理效果的比较

Table 1 Comparison on the tensile strength of SiC fiber by electrochemical treatment

Samples	Average tensile strength/MPa	Dispersion ratio/%	Highest tensile strength/MPa	Smallest bending radius/mm	Increment /%
As received	2202	10.6	2470	15	
Treated	3519	13.8	4140	3	59.8

SiC 纤维阳极极化曲线分析 图 1 表明, 整个曲线除 AB 段带有半导体电极特征之外, 其余的与金属阳极钝化过程极其相似。在 AB 段 SiC 纤维阳极极化曲线出现极限电流, 说明 SiC 纤维可能具有 n 型半导体特征^[5]。CD 段曲线由三条不同斜率的曲线组成, 说明该过程可能包含多个反应步骤; 在 CD 段进行动电位扫描时没有发现气体生成, 说明与析氧过程无关。曲线的 FG 段对应着 SiC 纤维表面形成完整的氧化膜后的钝态阳极溶解过程, 所对应的电流密度为 $220\text{A}/\text{m}^2$ 左右。DE 和 EF 段则是 SiC 纤维从活性溶解到钝态溶解的过渡过程。

SiC 纤维阳极反应机制 实验中观察到, 处理后纤维表面、电解液以及辅助电极表面上均有细碳粉, 纤维表面氧化膜成分为 SiO_2 ^[7], 说明反应产物由 C 和 SiO_2 组成。但是在 SiC 氧化过程中并没有气体析出, 而且长时间电化学处理后表面膜出现明显的脱落, 用文献[6]中的机制不能解释这些实验现象。为此, 本文提出新的反应机制: 前置表面转化 $\text{OH}^- =$

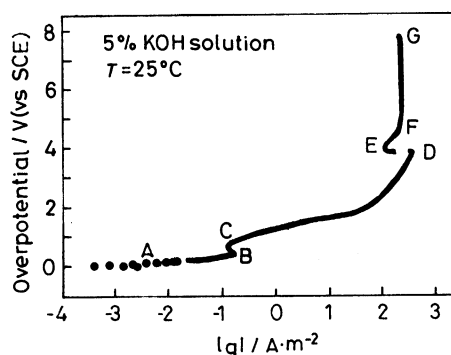
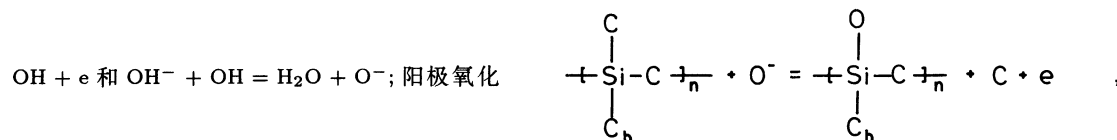
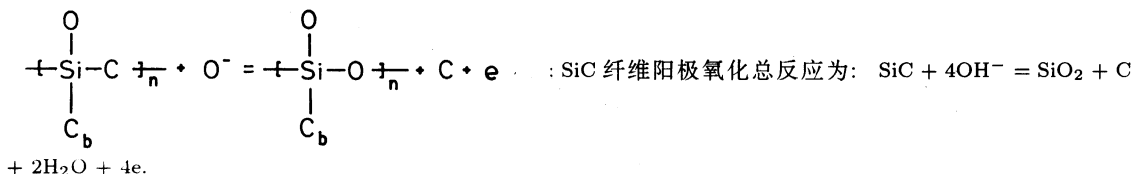


图 1 SiC 纤维阳极极化曲线

Fig.1 Anodic polarizing curve of SiC fibers





为了简明,把 SiC 晶体简化为 Si、C 原子交替排布的重复结构,并且忽略由 SiC 转变成 SiO₂ 所引起的结构变化,只注意这一过程中的化学成分变化。可以看出,在前置转化步骤中,吸附在 SiC 纤维电极表面上的 OH⁻ 离子形成了中间产物 O⁻。对于纤维表面的 SiC 晶体,向表面外伸展的 Si-C 键稳定性较差,最先遭到破坏;进而表面相邻 Si 原子之间的 Si-C 键也被打开。在这一过程中 C 原子被 O 原子取代,重新连接起来形成新的重复结构,纤维表面成分已经转变为 SiO₂。如果反应时间过长,则一部分 Si 原子与基体上的碳原子 C_b 之间的化学键也会被打开,导致表面 SiO₂ 层与基体 SiC 之间界面连接部分脱开,表面层因发生膨胀而脱落。

结 论 采用电化学表面处理方法制备出高强度 SiC 纤维, C_b 其阳极氧化过程与金属阳极钝化过程极其相似。提出了新的阳极反应机制: OH⁻ 离子首先通过前置反应步骤在电极表面生成中间产物 O⁻, O⁻ 破坏了 C 原子与 Si 之间的化学键,形成 Si-O 键后再相互连接起来构成表面膜。

参 考 文 献

- 1 石南林,空间科学学报, 16(Supp), 68(1996)
- 2 龚家聪,戴永耀,何爱高,吴爱菊,复合材料研究, 348(1981)
- 3 朱祖铭,石南林,王中光,梁 勇,金属学报, 32(9), 998(1996)
- 4 罗 鲲,石南林,段亚丁,杨海学,祖亚培,中国专利, ZL 98239382.2(1998)
- 5 龚竹青编著,理论电化学导论(长沙,中南工业大学出版社, 1988) p.195
- 6 Xinchun CHANG, Jianqiang WANG, Nanlin SHI, Zhuanqi HU and Yijun DU, J. Mater. Sci. Technol., 14(1), 83(1998)
- 7 罗 鲲,电化学表面处理制备高强度 SiC 纤维,硕士学位论文,中国科学院金属研究所(2000)